

Reference (3)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-311177  
(43)Date of publication of application : 26.11.1996

---

(51)Int.CI. C08G 63/183

---

(21)Application number : 07-142515 (71)Applicant : NIPPON ESTER CO LTD  
(22)Date of filing : 16.05.1995 (72)Inventor : SATO TAKESHI  
MATSUMOTO TETSUO

---

## (54) THERMOPLASTIC POLYESTER RESIN

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polypropylene terephthalate resin having excellent color tone, a low content of oligomers and a high degree of polymerization.

CONSTITUTION: This thermoplastic polyester resin comprises a propylene terephthalate(PPT) unit as a main constituent unit, has  $\geq 0.9$  intrinsic viscosity,  $\leq 10$  value (b),  $\leq 1$ wt.% of oligomer content. When the thermoplastic polyester resin is made into a fiber, it will not be stuck as white powder to the face of a spinneret or its vicinity and will not cause end breakage in a spinning process. When the thermoplastic polyester resin is formed into a film, it will not precipitated as white powder on the surface of the film in a heat-treating process. Consequently, a fiber useful as clothing and an industrial material and a high-quality film are stably obtained by using the PPT resin.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 23.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3483349

[Date of registration] 17.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# Reference (3)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-311177

(43) 公開日 平成8年(1996)11月26日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08G 63/183

識別記号  
NMZ

F I  
C08G 63/183

NMZ

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全3頁)

(21) 出願番号 特願平7-142515

(22) 出願日 平成7年(1995)5月16日

(71) 出願人 000228073  
日本エスティル株式会社  
愛知県岡崎市日名北町4番地1  
(72) 発明者 佐藤 健  
愛知県岡崎市日名北町4-1  
(72) 発明者 松本 哲夫  
愛知県岡崎市大和町字沓市場49-6

(54) 【発明の名称】熱可塑性ポリエスティル樹脂

(57) 【要約】

【目的】 色調が良好で、かつ、オリゴマー含有量の少ない高重合度のポリプロピレンテレフタレート樹脂を提供する。

【構成】 プロピレンテレフタレート単位を主たる構成単位とする熱可塑性ポリエスティル樹脂であって、極限粘度が0.9以上、b値が10以下、オリゴマー含有量が1重量%以下である熱可塑性ポリエスティル樹脂。

【効果】 繊維とする場合、製糸工程で白粉として紡糸口金面やその付近に付着し、糸切れを引き起こしたり、フィルムとする場合、熱処理工程でフィルム表面に白粉として析出したりすることがない。したがって、このP.T樹脂を用いれば、衣料用や産業資材用として有用な繊維や高品質のフィルムが安定して得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレンテレフタレート単位を主たる構成単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂であって、極限粘度が0.9以上、b値が10以下、オリゴマー含有量が1重量%以下であることを特徴とする熱可塑性ポリエステル樹脂。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、色調が良好で、かつ、オリゴマー含有量の少ない高重合度のポリプロピレンテレフタレート(PPT)樹脂に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、PPT樹脂は、低い弾性率と優れた弾性回復率とを有することから、衣料や産業資材の繊維等として用いるべく着目されてきた。しかしながら、PPT樹脂は、熱分解しやすく、また、重縮合時にオリゴマーが副生しやすいため、高重合度のものが得にくく、得られるポリマーの色調が悪いという問題があった。さらに、オリゴマー含有量の多いPPT樹脂を用いると、繊維とする場合、製糸工程で白粉として紡糸口金面やその付近に付着し、糸切れを引き起こしたり、フィルムとする場合、熱処理工程でフィルム表面に白粉として析出したりするという問題があった。

【0003】 高重合度のポリマーを得るべく、重合触媒として活性の高いチタン化合物を高濃度で用いる方法(米国特許第3,671,379号)が提案されているが、高重合度のポリマーは得られるものの、着色が著しく実用に供し得るものではなかった。さらに、高純度の1,3-プロパンジオールを原料とし、重縮合触媒としてスズ化合物を用い、これに特定の顔料を加える方法(特開平5-262862号)も提案されているが、この方法では、高重合度のポリマーを得ることができ、ある程度色調を改善することができるものの、オリゴマーの副生を抑制することが困難で、オリゴマー含有量の多いポリマーしか得られないという問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記した欠点を解消し、色調が良好で、かつ、オリゴマー含有量の少ない高重合度のPPT樹脂を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の課題を解決するもので、その要旨は、プロピレンテレフタレート単位を主たる構成単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂であって、極限粘度が0.9以上、b値が10以下、オリゴマー含有量が1重量%以下であることを特徴とする熱可塑性ポリエステル樹脂にある。なお、本発明において、オリゴマーとは、クロロホルムに可溶な低重合度のPPTをいう。

【0006】 以下、本発明について詳細に説明する。

10

20

30

40

50

【0007】 本発明のPPT樹脂は、1,3-プロパンジオール(PD)成分とテレフタル酸(TPA)成分とからなるものであるが、その特性を損なわない範囲で、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ε-カプロラクトン、イソフタル酸、無水フタル酸、フタル酸、コハク酸、アジピン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等が共重合されていてもよい。

【0008】 その他、紫外線吸収剤やヒンダードフェノール化合物のような酸化防止剤等の各種安定剤、顔料、難燃剤、制電剤等を必要に応じて任意に含有させることができる。

【0009】 本発明のPPT樹脂は、極限粘度が0.9以上、b値が10以下であることが必要である。極限粘度が0.9未満のものでは、強度特性の良好な繊維やフィルム等の成形物を安定して製造することが困難であり、b値が10を超えるものでは、色調が悪く、商品価値の低いものとなる。なお、b値は黄味～青味の色調を示し、0を中心として+側に大きい程黄味を帯び、-側に大きいほど青味を帯びていることを示す。(極端に小さくならない限りb値が小さい方がよい。)

【0010】 また、本発明のPPT樹脂は、オリゴマー含有量が1重量%以下であることが必要である。PPT樹脂は、再溶融することにより、その条件によって多少の差はあるものの、0.5重量%程度のオリゴマーを生成する。そのため、もともとのPPT樹脂中のオリゴマー含有量が1重量%を超えるものでは、再溶融時に生成するオリゴマーとあいまって、紡糸時に糸切れが多発したり、フィルム表面に白粉が析出したりして問題となる。

【0011】 本発明のPPT樹脂は、例えば、PDとTPAとをエステル化反応させ、得られたエステル化反応物に重縮合触媒を添加して減圧下で溶融重縮合反応を行ってプレポリマーとし、これを減圧下で固相重縮合して所定の極限粘度のポリマーとすることによって製造することができる。

【0012】 具体的には、まず、PDとTPAとをエステル化反応させ、エステル化反応率92～98%のエステル化反応物を得る。次に、得られたエステル化反応物に重縮合触媒(テトラブチルチタネート又はスルホサリチル酸が好ましい)を加え、減圧下、235～250℃の温度で1～2時間重縮合反応を行うことにより、極限粘度が0.7～0.8で、b値が10以下のPPTプレポリマーを得る。得られたプレポリマーを、50hPa以下の減圧下、190～210℃の温度で固相重縮合を行い、極限粘度を0.9以上にすることにより、b値が10以下で、オリゴマー含有量が1重量%以下のPPT樹脂を得ることができる。

## 【0013】

【実施例】 次に、実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、特性値等の測定、評価法は、次の通りである。

## (a) エステル化反応率

試料 1 t 中に含まれる末端カルボキシ基の当量数を酸価 (A V) 、試料 1 t 中に含まれる全エステル結合と末端カルボキシ基の当量数をけん化価 (S N) とし、次の式でエステル化反応率を求めた。

$$\text{エステル化反応率 (\%)} = [(S N - A V) / S N] \times 100$$

(b) 極限粘度 [ $\eta$ ]

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒として、温度 20°C で測定した。

## (c) 融点 (Tm) とガラス転移点 (Tg)

示差走査熱量計 (パーキンエルマー社製 DSC-7 型) を用いて、昇温速度 20°C / 分で測定した。

## (d) b 値 (ポリマーの色調)

色差計 (日本電色工業社製 ND-Σ 80 型) を用いて測定した。

## (e) オリゴマー含有量

ポリマーの場合は 20~35 メッシュの大きさに粉碎したもの、繊維の場合は油剤を洗い落としたものを試料とし、ソックスレー抽出器により、クロロホルムで 50 時間抽出し、クロロホルム可溶成分量をオリゴマー含有量として求めた。(試料に対する重量 % で示した。)

## (f) 製糸性 (紡糸糸切れ回数)

PPT 樹脂を、孔径 0.3 mm の吐出孔を 36 個有する紡糸口金を用い、紡糸温度 270°C 、紡糸速度 1400 m / 分、吐出量 12 g / 分の条件で 10 日間連続して紡糸し、1 日当たりの糸切れ回数を求めた。

## 【0014】実施例 1

エステル化反応器に、PD 30.4 kg 及び TPA 33.2 kg

(PD / TPA のモル比 = 2.0) を仕込み、3039 hPaG の制圧下、240°C で 4 時間エステル化反応を行い、エステル化反応率は 95.6% のエステル化反応物を得た。得られた

エステル化反応物 40 kg を重縮合反応缶に移送し、TPA 1 モルに対しテトラブチルチタネート  $2 \times 10^{-4}$  モルを加え、0.3 hPa の減圧下、245°C で 2 時間重縮合反応を行い、極限粘度 0.70 の PPT プレポリマーを得た。得られたプレポリマーを 130°C で 1 時間予備乾燥した後、1.3 hPa の減圧下、200°C で 3 時間固相重縮合することにより、極限粘度 1.02 の PPT 樹脂を得た。得られた PPT 樹脂は、Tg 45°C 、Tm 224°C 、b 値 5.1 であり、オリゴマー含有量は 0.3 重量 % であった。上記の PPT 樹脂を、紡糸したところ、紡糸糸切れ回数は、0.2 回 / 日であり、紡糸口金面及びその周辺への白粉の付着もなく、操業調子は良好であった。また、得られた繊維中のオリゴマー含有量は 0.5 重量 % であった。

## 【0015】実施例 2 ~ 5、比較例 1

実施例 1において、固相重縮合の温度及び時間を変えることにより、オリゴマー含有量の異なる PPT 樹脂を得た。オリゴマー含有量が 1 重量 % 以下の PPT 樹脂を用いた場合、紡糸糸切れ回数は、1 回 / 日未満であり、操業調子は良好であったが、オリゴマー含有量が 1 重量 % を超える PPT 樹脂を用いた場合は、紡糸糸切れ回数が多く、操業調子は不良であった。

## 【0016】比較例 2

実施例 1において、溶融重合の時間を 4 時間にし、固相重縮合を行わずに極限粘度 0.96 の PPT 樹脂を得た。この PPT 樹脂のオリゴマー含有量は 2.3 重量 % であり、この PPT 樹脂を用いて紡糸したところ、紡糸糸切れ回数が多く、操業調子は不良であった。

【0017】上記の実施例及び比較例の結果をまとめて表 1 に示す。

## 【0018】

## 【表 1】

	固相重合条件		[ $\eta$ ]	b 値	オリゴマー含有量 (重量 %)		製糸性 (回 / 日)		
	温度 (°C)	時間 (hrs)			ポリマー	繊維			
実 施 例	1	200	3	1.02	5.1	0.3	0.5	0.2	
	2	190	3	0.92	4.8	0.5	0.8	0.4	
	3	210	2	1.03	7.2	0.6	0.8	0.6	
	4	200	2	0.94	6.4	0.7	0.9	0.6	
	5	200	4	1.00	7.0	0.2	0.4	0.3	
比 較 例	1	210	0.5	0.91	4.8	1.7	2.5	1.9	
	2	溶融重合のみ		0.96	9.3	2.3	3.3	3.0	

## 【0019】

【発明の効果】本発明によれば、色調が良好で、かつ、オリゴマー含有量の少ない高重合度の PPT 樹脂が提供される。本発明の PPT 樹脂は、オリゴマー含有量の少ない高重合度のものであり、繊維とする場合、製糸工程で白粉として紡糸口金面やその付近に付着し、糸切れを

引き起こしたり、フィルムとする場合、熱処理工程でフィルム表面に白粉として析出したりすることがない。したがって、本発明の PPT 樹脂を用いれば、衣料用や産業資材用として有用な繊維や高品質のフィルムを安定して得ることができる。